

FERDINAND BOHLMANN und JOACHIM RUHNKE

Polyacetylenverbindungen, XXIX¹⁾

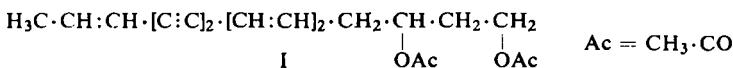
Synthese des Hauptpolyins aus *Centaurea cyanus* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

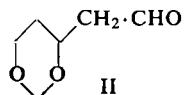
(Eingegangen am 9. März 1960)

Das als Centaur X₂ bezeichnete Diacetat I, das aus zahlreichen Kornblumenwurzeln isoliert worden ist²⁾, wird synthetisch dargestellt. Ausgehend vom Matricarianal erhält man durch Wittig-Reaktion mit einem geeigneten Ylen zunächst ein Acetal, das nach Hydrolyse und Veresterung das racemische Centaur X₂ liefert.

Vor einiger Zeit haben wir über die Konstitution der Kornblumenpolyine berichtet²⁾. Die Hauptsubstanz unter den polaren Verbindungen aus den Wurzeln der meisten *Centaurea*-Arten ist das sogen. Centaur X₂ (vgl. l. c.³⁾):



Zur Sicherung dieser Struktur haben wir die Synthese durchgeführt. Als brauchbarer Weg bietet sich die Verknüpfung eines C₁₀-Bausteins mit einer geeigneten C₅-Verbindung an. Entweder benutzt man als C₅-Komponente eine solche mit endständiger Aldehydgruppe oder mit einer Halogenfunktion, die die Möglichkeit zur Bildung eines Ylens bieten würde. Alle Versuche, einen geeigneten Aldehyd (z. B. II) darzustellen, sind jedoch gescheitert.



Erfolgreich war dagegen der Weg über eine C₅-Halogenverbindung. Ausgehend vom Allylcarbinol, wird nach der Methode von S. OLSEN und G. AKSNES⁴⁾ durch eine Prins-Reaktion mit Formaldehyd und Eisessig ein Gemisch von Acetaten erhalten. Als Hauptprodukt entsteht das Triacetat III, das nach Verseifung zum Triol mit Benzaldehyd das Acetal V liefert. Dieses wird über den kristallinen *p*-Toluolsulfonsäureester in das Jodid VII umgewandelt, das, nach vorsichtiger Destillation, mit Triphenylphosphin im Bombenrohr das Phosphoniumsalz VIII ergibt. Nach sorgfältiger Trocknung liefert dieses Salz mit Butyl-lithium das gewünschte Ylen IX, das mit Matricarianal (X) in brauchbarer Ausbeute das Acetal XI ergibt. Durch saure Hydro-

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, CHR. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960], vorstehend.

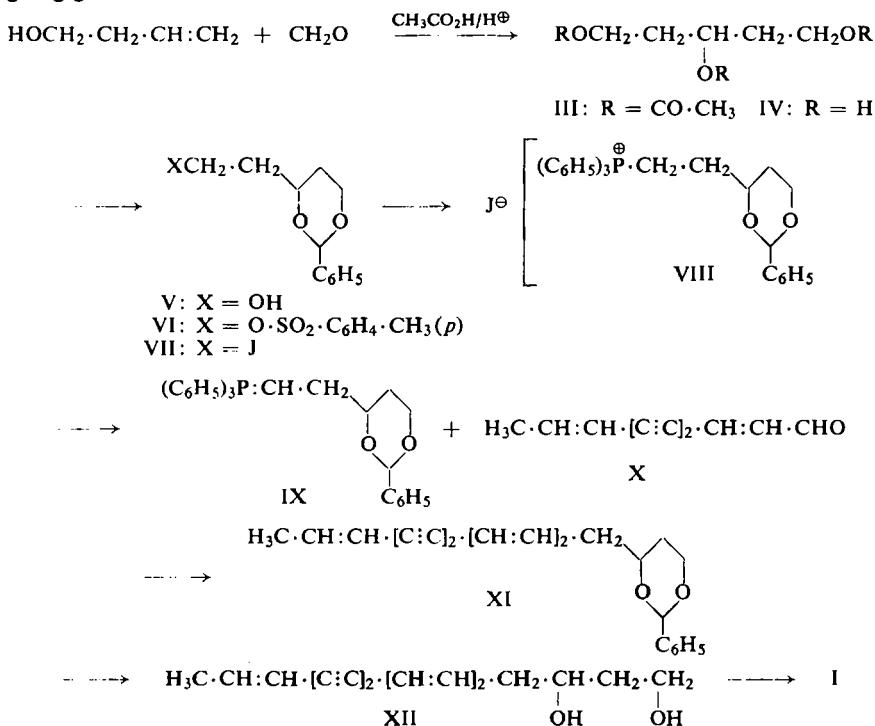
²⁾ F. BOHLMANN, S. POSTULKÄ und J. RUHNKE, Chem. Ber. 91, 1642 [1958]; F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. 92, 1319 [1959].

³⁾ N. LÖFGREN, Acta chem. scand. 3, 82 [1949]; B. HELLSTRÖM und N. LÖFGREN, ebenda 6, 1024 [1952].

⁴⁾ Acta chem. scand. 4, 993 [1950].

lyse erhält man daraus das Diol XII, das mit Acetanhydrid glatt das ölige racemische Diacetat I liefert. Dieses zeigt ein IR-Spektrum, das von dem des Centaur X₂ nicht zu unterscheiden ist. Auch die UV-Spektren sind identisch.

Zur weiteren Sicherung haben wir als kristallisierendes Derivat die Bis-azobenzolcarbonsäureester aus natürlichem Material und synthetischem Racemat dargestellt. Auch diese zeigen identische IR- und UV-Spektren, während die Schmelzpunkte naturgemäß etwas verschieden sind. Damit dürfte die Struktur des Centaur X₂ endgültig gesichert sein.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

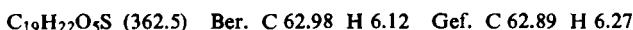
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman Recording Spektrophotometer DK 1 und die IR-Spektren in Chloroform mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell IR 5 gemessen. Für die Chromatographien wurde neutrales Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) benutzt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind Luftbadtemperaturen. Die Analysen verdanken wir Frau Dr. FAASS.

p-Toluolsulfonsäureester VI: 17 g 1,3,5-Triacetoxy-pentan (III)⁴ wurden mit 100 ccm 15-proz. methanolischer Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp.₀₋₀₃ 130–140°, Ausb. 8.0 g farbloses, zähflüssiges Öl (IV) (97% d. Th.).

8 g *IV* wurden mit 6.9 g *Benzaldehyd* und 30 mg *p-Toluolsulfonsäure* in 60 ccm Benzol 48 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert, Sdp._{0.7} 115–120°, Ausb. 8.4 g gelbliches Öl (*V*) (60% d. Th.).

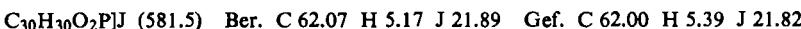
8.4 g *V* löste man in 4 ccm Pyridin und ließ 24 Stdn. mit 8 g *p-Toluolsulfochlorid* stehen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegeben, dreimal mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Ester kristallisierte aus Äther beim Aufbewahren im Tiefkühlschrank, farblose Kristalle vom Schmp. 74.5°, Ausb. 5.2 g *VI*.



Jodid VII: 933 mg *VI* wurden mit 424 mg *Natriumjodid* in 7 ccm trockenem Aceton 36 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Natriumtosylat wurde abfiltriert, das Aceton abgezogen und der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Die dunkelgefärbten Ätherauszüge wurden mit 10-proz. Kalilauge und Wasser gewaschen, der nach Trocknen der Ätherauszüge und Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die reinen Benzolfraktionen wurden nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert, Sdp._{0.01} 130–140°, Ausb. 677 mg gelbliches Öl (*VII*) (82.8% d. Th.).



Phosphoniumsalz VIII: 1.63 g *VII* wurden mit einer Lösung von 2 g *Triphenylphosphin* in 15 ccm absol. Äther 72 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt fiel bereits im Bombenrohr kristallin aus. Nach Waschen der Kristalle mit Benzol und Äther schmolzen sie bei 207–209°, Ausb. 87.5% d. Th.

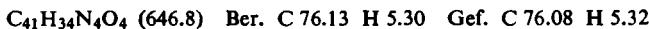


1,3-Diacetoxy-pentadecatrien-(5,7,13)-diin-(9,11) (I): 2.614 g *VIII* wurden in 90 ccm absol. Äther suspendiert und unter Rühren mit der äquiv. Menge *Butyl-lithium* in Äther umgesetzt. Nach 15 Min. ließ man 520 mg *Matricarianal* (*X*), gelöst in 3 ccm absol. Äther, zutropfen, kochte die Reaktionslösung 1 Stde. und filtrierte das ausgefallene Phosphinoxyd-Salzgemisch ab. Die Ätherlösung wurde mit verd. Säure gewaschen, der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert.

Das ölige *Acetal XI* (600 mg) wurde in 70 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 2 ccm Wasser und 550 mg *p-Toluolsulfonsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Reaktionsprodukt nach Zugabe von Äther zur Entfernung des Benzaldehyds mit Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen.

Das rohe *Diol XII* (370 mg) wurde mit 10 ccm *Acetanhydrid* 1½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Acetanhydrid saugte man i. Vak. ab, wusch das Reaktionsgemisch nach Zugabe von Äther neutral und chromatographierte den nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/Äther (1:3) eluierte man die gewünschte Verbindung *I*. UV- und IR-Spektren waren völlig identisch mit denen des Naturproduktes.

Azobenzolcarbonsäureester von XII: 75 mg *XII* wurden mit *Azobenzolcarbonsäure-(4)-chlorid* verestert und durch Chromatographie gereinigt. Aus Äther erhielt man orangefarbene Kristalle vom Schmp. 94–95°. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 335.5, 316, 297, 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 65400, 77300, 55200, 37400$). IR-Spektrum: $-\text{C}=\text{C}-$ 2190, 2125; $-\text{COOR}$ 1725; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1600, 945; $-[\text{CH}=\text{CH}]_2 -$ 980/cm.



Zum Vergleich wurde eine Probe des aus natürlichem *Centaur X₂* erhaltenen Diols mit *Azobenzolcarbonsäurechlorid* verestert; Schmp. 93–95°. Die UV- und IR-Spektren des so erhaltenen Esters waren völlig identisch mit denen des Esters von *XII*.